

PCT/JPO00/04490

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

06.07.00

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

10/019299

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 7月 8日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第194501号

出 願 人
Applicant(s):

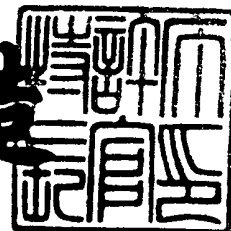
サンスター技研株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3062520

【書類名】 特許願
【整理番号】 166459
【提出日】 平成11年 7月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 75/04
C08G 18/00
H01L 21/60
H01L 23/28

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号 サンスター技研株式会社
内

【氏名】 後藤 錠志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号 サンスター技研株式会社
内

【氏名】 奥野 辰弥

【特許出願人】

【識別番号】 390008866

【住所又は居所】 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号

【氏名又は名称】 サンスター技研株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100068526

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 恭生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713270

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体パッケージのアンダーフィル材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 キャリア基材上に半導体素子を保持してなる半導体パッケージを、配線基板に対し半田ボールを用いて接続した後、該半田接合部の隙間にアンダーフィル材を充填して硬化封止させたことから成る実装基板において、上記アンダーフィル材として一液加熱硬化型ウレタン系材料を用いたことを特徴とする実装基板。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の実装基板において、半導体パッケージのアンダーフィル材として用いる一液加熱硬化型ウレタン系材料。

【請求項 3】 ポリオールと過剰のポリイソシアネートの反応によって得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーと、

硬化剤として、常温固形の硬化剤の表面に微粉体を固着させて表面の活性基を被覆した微粉体コーティング硬化剤

を必須成分とする請求項 2 に記載の一液加熱硬化型ウレタン系材料。

【請求項 4】 末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーが、ポリオールとしてそれぞれ、ポリブタジエン系ポリオールおよび／またはポリオキシアルキレンポリオールを用いて得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの混合物であって、その混合重量比が 9/1 ~ 2/8 である請求項 3 に記載の一液加熱硬化型ウレタン系材料。

【請求項 5】 常温固形の硬化剤が、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物、アミン化合物、グアニジン化合物、その他酸無水物、二塩基酸ヒドラジド、グアナミン類、メラミン、アミンアダクト系の群から選ばれる請求項 3 または 4 に記載の一液加熱硬化型ウレタン系材料。

【請求項 6】 微粉体が、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ジルコニア、カーボン、アルミナ、タルク等の無機系およびポリ塩化ビニル、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン等の有機系の群から選ばれる請求項 3 乃至 5 のいずれか 1 つに記載の一液加熱硬化型ウレタン系材料。

【請求項 7】 請求項 1 に記載の実装基板のリペア方法であって

半導体パッケージおよび／または配線基板を200～350℃の熱風で局部加熱して、半田接合部の半田ボールおよび／またはアンダーフィル材を、溶融せしめながら取り除くことを特徴とする実装基板のリペア方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体パッケージのアンダーフィル材、更に詳しくは、キャリア基材上に半導体素子を保持してなる半導体パッケージを配線基板上へ実装するときに用いるアンダーフィル材、並びに上記実装によって得られる実装基板およびそのリペア方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

この種の実装基板は、車載機器、コンピューター等の高信頼性用途や、特に最近その普及に伴い量産体制にある携帯電話機などに用いられているが、通常、キャリア基材上に半導体素子を保持してなる半導体パッケージを配線基板上に実装、たとえば半田ボールを用いて接続することによって製造される。

しかして、携帯電話機などの場合、落下衝撃やボタン操作などの外圧による基板の変形等によって半田ボールの接合不良を招く危険があり、このため、半田接合部の隙間にアンダーフィル材を充填して硬化封止する、補強策が採られている。そこで、このように補強して接続信頼性の向上を目的とするアンダーフィル材には、従来より、たとえばエポキシ樹脂、硬化剤および可塑剤を含有する一液または二液加熱硬化型のエポキシ系材料が多用され主流となっている（特開平10-204259号公報参照）。

【0003】

しかしながら、かかるエポキシ系材料は、一般に80℃で30分から150℃で10分の加熱硬化が必要で、配合調整で低温硬化性を高めると、5℃付近もしくはそれ以下での冷蔵保存が必要となる。さらに、接合不良が発見された場合に、上記半導体パッケージを配線基板から取外してリペアする作業において、配線基板に付着した硬化物を加熱溶融および／または溶剤膨潤で丁寧に1つ1つ除去

しなければならず、実際の作業現場で要望されるリペア性を確保するまでには至っていないのが現状であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる低温硬化性と貯蔵安定性の両立並びにリペア性の問題を解決すべきための鋭意研究を進めたところ、アンダーフィル材として従来のエポキシ系材料に代えて、一液加熱硬化型ウレタン系材料を用いれば、60℃以上の加熱で硬化でき、たとえば70℃で20分あるいは80℃で10分の低温硬化および室温保存が可能となり、またリペア性においても、適当な加熱手段によって硬化物と半田ボールが一体物となり、ピンセットなどで容易に取り除きうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】

すなわち、本発明は、(1) キャリア基材上に半導体素子を保持してなる半導体パッケージを、配線基板に対し半田ボールを用いて接続した後、該半田接合部の隙間にアンダーフィル材を充填して硬化封止させたことから成る実装基板において、上記アンダーフィル材として一液加熱硬化型ウレタン系材料を用いたことを特徴とする実装基板；(2) 該実装基板において、半導体パッケージのアンダーフィル材として用いる一液加熱硬化型ウレタン系材料；および(3) 該実装基板のリペア方法であって、半導体パッケージおよび／または配線基板を200～350℃の熱風で局部加熱して、半田接合部の半田ボールおよび／またはアンダーフィル材を、溶融せしめながら取り除くことを特徴とする実装基板のリペア方法を提供するものである。

【0006】

本発明において上記アンダーフィル材として用いる一液加熱硬化型ウレタン系材料としては、たとえば

ポリオールと過剰のポリイソシアネートの反応によって得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（以下、NCO含有プレポリマーと称す）と

硬化剤として、常温固形の硬化剤の表面に微粉体を固着させて表面の汚損を

被覆した微粉体コーティング硬化剤

を必須成分とし、必要に応じて、可塑剤（フタル酸系、イソフタル酸系、アジピン酸系、アゼライン酸系、セバシン酸系、マレイン酸系、フマル酸系、トリメリット酸系、ピロメリット酸系、リン酸系、スルホン酸系などのエステル可塑剤）、密着剤（メルカプトシラン、エポキシシラン、ビニルシラン等のシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、エポキシ樹脂、フェノール樹脂など）、安定剤（ヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビス・トリスポリフェノール系、チオビスフェノール系など）、その他脱水剤（酸化カルシウム、ゼオライト、シリカゲルなど）、染顔料を含有するものが挙げられる。かかる材料の粘度は（23℃）は通常、500～50000 mPa・s、好ましくは1000～20000 mPa・sに設定すればよい。

【0007】

上記NCO含有プレポリマーは、ポリオール〔ポリオキシアルキレンポリオール（PPG）、ポリエーテルポリオール変性体、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテルポリオール；縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールなどのポリエステルポリオール；アクリルポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオールなどの主鎖がC-C結合よりなるポリオール等〕と過剰のポリイソシアネート〔トリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソプロピリデンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等〕の反応によって製造され、通常、NCO/OH当量比=1.5～2.3で反応させて得られる、分子量1000～50000のものを使用されてよい。

なお、ポリオールとしてポリブタジエン系ポリオールを用いたNCO含有プレポリマー（PB系）は、電気絶縁性を付与する点で有用であるが、逆に増粘化を招く傾向にあるため、PPGを用いたNCO含有プレポリマー（PPG系）と混合して使用するのが好ましい。この場合の混合重量比は通常、PB系/PPG系

= 9/1 ~ 2/8、好ましくは 9/1 ~ 5/5 に選定すればよい。また、ポリブタジエン系ポリオールと PPG を所定割合で混合したものと過剰のポリイソシアネートを反応させて得られる NCO 含有プレポリマーを使用してもよい。

【0008】

上記微粉体コーティング硬化剤は、常温固形の硬化剤（以下、固形硬化剤と称す）〔たとえば、イミダゾール化合物（イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、これらの酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等によるカルボン酸塩など）；イミダゾリン化合物（2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-フェニルイミダゾリン、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリンなど）；アミン化合物（4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノビフェニル、2,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、2,4-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,3-トリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,5-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、3,4-トリレンジアミン等の芳香族アミン化合物、1,12-ドデカンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン等の脂肪族アミン化合物）； Guanidine 化合物（ジシアンジアミドなど）；その他酸無水物（無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸など）、二塩基酸ヒドラジド（アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなど）、グアナミン類（ベンゾグアナミンなど）、メラミン、アミンアダクト等（2-エチル-4-メチルイミダゾールとビスフェノール A 型エポキシ樹脂

のアダクト体など)等]を通常中心粒径 $20\mu\text{m}$ 以下に粉碎しつつ、同時にこれに微粉体[たとえば、無機系として酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ジルコニア、カーボン、アルミナ、タルク等、また有機系としてポリ塩化ビニル、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン等]を、固形硬化剤と微粉体の重量比が通常 $1/0.001\sim 0.7$ となるように加え、該微粉体の中心粒径が通常 $2\mu\text{m}$ 以下となるように混合粉碎して、固形硬化剤の表面に微粉体を固着させる剪断摩擦式混合方式により製造される。また、予め微粉碎した固形硬化剤を微粉体と共に高速衝撃式混合攪拌機(たとえば、ジェットミル)または圧縮剪断式混合攪拌機を用いることにより、微粉体コーティング硬化剤を製造することができ、この方式、特に高速衝撃式混合攪拌機を用いた場合がより好ましい。

【0009】

このように固形硬化剤と微粉体を混合粉碎することにより、静電気が発生して固形硬化剤の表面に微粉体が固着するか、または混合攪拌機の機械力により、発生する摩擦、衝撃、圧縮剪断等による発熱によって固形硬化剤の局所的な溶融固着現象で微粉体が固着するか、あるいは固形硬化剤の表面に物理的に投錨ないし埋設固着するか、さらには化学的に活性化して固着することなどが予測される(すなわち、固形硬化剤の表面の活性基(NH_2 など)は、微粉体で被覆された状態となる)。

かかる微粉体コーティング硬化剤は、固形硬化剤の融点以上の加熱で活性化され、加熱活性化後に存在する活性基がNCO含有プレポリマーのNCO基との硬化反応に関与する。使用量は通常、NCO含有プレポリマーに対してほぼ当量反応になる範囲で選定すればよい。

【0010】

さらに他の一液加熱硬化型ウレタン系材料として、上記NCO含有プレポリマーの製造で用いた、ポリイソシアネートのNCO基を適当なブロック剤(フェノール系、オキシム系、ラクタム系など)で不活性化したものや、常温固形ポリイソシアネートを不活性化したものに、ポリオールやポリアミンの硬化剤を組合せたものがある。

一方、硬化剤のポリアミンを不活性化したものにポリイソシアネートを組合せ

た系も使用することができる。

なお、一液加熱硬化型ウレタン系材料にあって、さらに必要に応じて、通常の添加剤、たとえば増量材、補強材、充填材（コールドール、ガラス繊維、アスベスト繊維、ホウ素繊維、炭素繊維、セルロース、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性ケイ酸塩、雲母、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム・三水和物、水酸化アルミニウム、チョーク粉、石膏、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ベントン、シリカ、エアロゾル、リトポン、バライト、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、金粉、アルミニウム粉、鉄粉など）、顔料、有機溶剤（トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、反応性希釈剤（ブチルグリシジルエーテル、N,N'-ジグリシジル- α -トールイジン、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルなど）、非反応性希釈剤（ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート、石油系溶剤など）、変性エポキシ樹脂（ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキッド変性エポキシ樹脂など）等を適量配合されてよい。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明に係る実装基板は、その半導体パッケージのアンダーフィル材に上述の一液加熱硬化型ウレタン系材料を用いる以外は、通常の製造手順に従って製造することができる。以下、添付図面に基づき詳しく説明する。

図1に示されるように、実装基板1は、半導体パッケージ2を配線基板3（たとえばガラスエポキシ樹脂、ABS樹脂、フェノール樹脂等からなる基板）に対し半田ボール4（高さ300～800 μ ）を用いて接続した後（ボールピッチ100～500 μ ）、該半田接合部の隙間にアンダーフィル材5（本発明の一液加熱硬化型ウレタン系材料）を、液体精密定量吐出装置で充填し、次いで80～100℃×5～10分の加熱処理を行って硬化封止することによって製造される。

【0012】

ここで、上記半導体パッケージは、キャリア基材（たとえば、 Al_2O_3 、 SiN_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ などのセラミックやポリイミド樹脂などの耐熱性樹脂からなる基材もしくはテープ；上記配線基板と同材料の基材）上に半導体素子（LSI等）を保持、すなわち、半導体素子とキャリア基材を、高融点半田や異方性導電性接着剤あるいはワイヤ接続等で電氣的に接続せしめ、さらに接続の信頼性や耐久性を高めるために、適当な樹脂で封止することによって構成され、たとえばチップサイズパッケージ（CSP）やボールグリップアレイ（BGA）が挙げられる。

【0013】

かかる実装基板において、万一接続不良が発見された場合、以下の手順でリペアを行うことができる。

i) 先ず、図1の如く、半導体パッケージ2の上部表面を $200\sim 350^\circ\text{C}$ の熱風Aで局部加熱して半田接合部の半田ボール4を溶融せしめながら、半導体パッケージ2を取外す（図2参照）。

ii) 次に、配線基板3の下部から $200\sim 350^\circ\text{C}$ の熱風Bをあてながら、残存するアンダーフィル材5'と半田残渣4'の一体物6の先端を、たとえばピンセット（図示せず）で挟むことにより、ワンタッチで容易に上記一体物6を引き剥がすことができる。

このように配線基板3の表面をきれいにした後、新ためて上述の操作で半導体パッケージを実装すればよい。

【0014】

【実施例】

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

(1) NCO含有プレポリマーの合成

ポリブタジエン系ポリオールとTDIを $\text{NCO}/\text{OH}=2.0$ となる割合で反応させて、分子量1500のNCO含有プレポリマーを得る。

(2) 微粉体コーティング硬化剤

1,10-デカンジアミン（融点 60°C ）と中心粒径 $0.27\mu\text{m}$ の酸化チタン

を、重量比1/0.3にて混合し、ジェットミルで粉碎することにより、中心粒径約10 μ mの微粉体コーティング硬化剤を得る。

【0015】

(3) 一液加熱硬化型ウレタン系材料の調製

i) 先ず、PPGとTDIを用いたNCO含有プレポリマー（三洋化成社製「サンプレンSEL No.3」、NCO含有量3.6%、分子量7000）（以下、PPG系で表示）と、上記(1)のNCO含有プレポリマー（以下、PG系で表示）を下記表1に示す重量比で混合し、該混合物を80℃×10分で硬化させたときの物性（3号ダンベル使用）および電気的特性を調べ、結果を表1に併記する。

【0016】

【表 1】

No.	1	2	3	4	5	6	7
PPG系/PB系	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
物性							
50%モジュラス (Kg/cm ²)	16.5	20.0	19.3	25.5	48.7	59.5	52.9
破断強度 (Kg/cm ²)	38.7	40.3	43.9	53.4	90.9	78.5	57.5
最大伸び (%)	400	350	200	200	200	125	100
電気的特性(常態)							
誘電率 (ε)	—	—	4.97	4.61	4.23	3.7	3
誘電正接 (tan δ)	—	—	0.0575	0.0428	0.04	0.0188	0.015
体積抵抗率 (Ω・cm)	1.0×10 ⁸	1.0×10 ⁸	2.70×10 ¹⁰	8.70×10 ¹⁰	1.29×10 ¹²	2.95×10 ¹³	6.61×10 ¹⁵
	>	>					

【0017】

ii) 次に、上記 i) の No. 7 (PPG系/PG系=30/70) の混合プレポリマー50部、上記(2)の微粉体コーティング硬化剤13.5部、可塑剤〔トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテート+ジ(2-エチルヘキシル)アジペート〕30部、密着剤2.5部、安定剤0.1部およびその他添加剤3.9部を配合し、均一に攪拌混合して、粘度(23℃)8000 mPa・sの一液加熱硬化型ウレタン系材料を得る。

(4) 性能試験

下記項目の試験を行い、結果を下記表2に示す。

(i) 低温硬化性

厚み2mmで塗布したときの、硬化に要する加熱条件を測定

(ii) 浸透性

500μの隙間を40℃で10mm通過するまでの時間(秒)を測定

(iii) 体積抵抗率(Ω・cm)

JIS K-6911に準じ、23℃、100V、1分後の体積抵抗率を測定

iv) リペア性

ガラスエポキシ樹脂板に500μで塗布し、80℃×20分で硬化物を形成したものを、該樹脂板を下にしてホットプレートに載せ、該ホットプレートの表面温度210、220または230℃で硬化物を引き剥がしたときの状態で判定

×：リペア不能

△：きれぎれの残物あり

○：ほぼ剥離

◎：ピール状に完全剥離

v) 貯蔵安定性

40℃で2ヶ月保存したときの増粘率(%)を測定(但し、下記比較例1のエポキシ系材料の場合は1日後に測定)

【0018】

比較例1

一液加熱硬化型エポキシ系材料として、サンスター技研(株)製の「ペンギン

セメント1090」を用い、実施例1の(4)と同様な性能試験を行い、結果を表2に併記する。

【表2】

	実施例1	比較例1
(i)低温硬化性	80℃×10分	130℃×10分
(ii)浸透性(秒)	50	40
(iii)体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.5×10^{12}	1.0×10^{16}
(iv)リペア性		
210℃	△	×
220℃	○	×
230℃	◎	×
(v)貯蔵安定性	49%	50%

【0019】

【発明の効果】

表2の結果から、実施例1の材料(本発明)は、従来品と比較して、低温硬化性および貯蔵安定性並びにリペア性の全てにおいて優れていることが認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実装基板の一例を示す簡略断面図である。

【図2】 図1の実装基板のリペア操作途中の半導体パッケージを取外した状態を示す簡略断面図である。

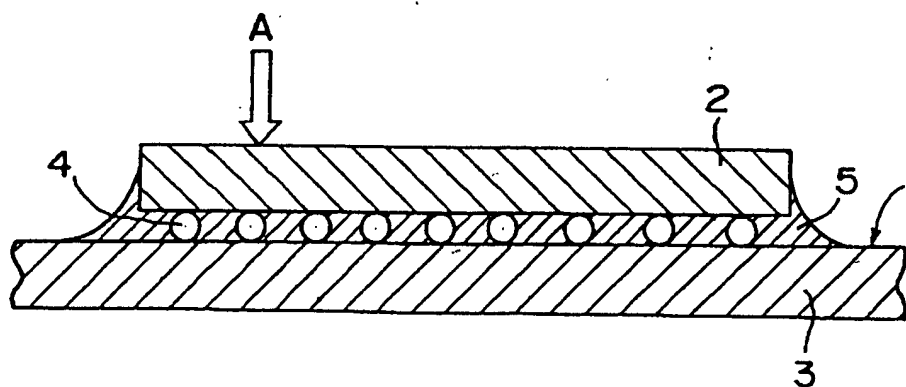
【符号の説明】

- 1：実装基板
- 2：半導体パッケージ
- 3：配線基板
- 4：半田ボール
- 5：アンダーフィル材

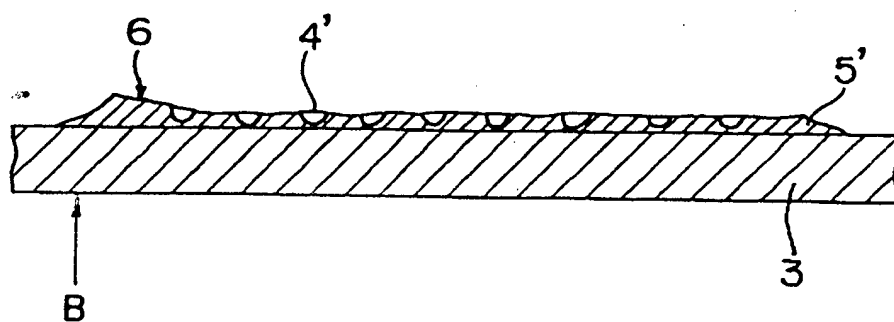
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



特平11-194501

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390008866]

1. 変更年月日 1990年 9月17日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府高槻市明田町7番1号
氏 名 サンスター技研株式会社

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、携帯電話機などに用いられる実装基板における、低温硬化性および貯蔵安定性並びにリペア性に優れた、半導体パッケージのアンダーフィル材を提供する。

【解決手段】 本発明のアンダーフィル材は一液加熱硬化型ウレタン系材料である。

【選択図】 なし